

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-214633

(43)Date of publication of application : 04.08.2000

(51)Int.Cl.

G03G 9/087
G03G 9/097

(21)Application number : 11-014191

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 22.01.1999

(72)Inventor : SHIMIZU SEIICHI
FURUKAWARA TOSHIRO
KARIBAYASHI HIDEKI
OBA KATSUNORI

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrostatic charge image developing positive charge type developer less liable to cause surface stain in copying (printing) and excellent in durability.

SOLUTION: The positive charge type toner contains 50 wt.% polyester resin based on all resins as a bonding resin and a positive charge controlling agent having at least a quaternary ammonium salt structure. The amount of a volatile amine component contained in the toner is 50 ppm of the total weight of the toner.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-214633

(P2000-214633A)

(43) 公開日 平成12年8月4日(2000.8.4)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 3 G 9/087
9/097

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

テロート* (参考)

3 3 1 2 H 0 0 5
3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平11-14191

(22) 出願日

平成11年1月22日(1999.1.22)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 清水 誠一

埼玉県鴻巣市赤見台3-3-2

(72) 発明者 古川原 俊郎

埼玉県岩槻市岩槻5085-1

(72) 発明者 島林 秀樹

埼玉県上尾市本町3-5-11

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 コピー(プリント)時の地汚れ発生が少ない耐久性能に優れた静電荷正帯電現像用現像剤を提供する。

【解決手段】 結着樹脂としてポリエステル樹脂を少なくとも全樹脂に対し50wt%以上含み、四級アンモニウム塩構造を少なくとも有する正帯電制御剤を含有する正帯電トナーにおいて、トナー中に含有する揮発性アミン成分量がトナー全重量に対し50ppm以下であることを特徴とする静電荷正帯電現像剤用トナー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂としてポリエステル樹脂を少なくとも全樹脂に対し50wt%以上含み、四級アンモニウム塩構造を少なくとも有する正帯電制御剤を含有する正帯電トナーにおいて、トナー中に含有する揮発性アミン成分量がトナー全重量に対し50ppm以下であることを特徴とする静電荷正帯電現像用トナー組成物。

【請求項2】 さらにニグロシン系正帯電制御剤を含有する請求項1記載のトナー組成物。

【請求項3】 結着樹脂のポリエステル樹脂が、架橋ポリエステル樹脂である請求項1または2記載のトナー組成物。

【請求項4】 結着樹脂のポリエステル樹脂が、ビスフェノールアルキレンオキシド付加物に基づく構造単位を含む架橋ポリエステル樹脂である請求項1または2記載のトナー組成物。

【請求項5】 トナー中に含有する揮発性アミン成分量がトナー全重量に対し0を越えて10ppm以下である請求項1、2または3記載のトナー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術の分野】 本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電荷像を現像するための静電荷現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法で用いられる粉体トナーは、現像及び転写性能と関係する摩擦帯電及び電気抵抗等の電気的性質と、定着性能及び耐熱性能（貯蔵安定性）と関係する熱的性質と、流動性及び硬度等の粉体としての力学的性質において、その使用条件に応じた適切なレベルが必要とされている。

【0003】 従来より粉体トナーに用いられる樹脂材料として、ポリエステル、ポリスチレン、スチレンアクリル酸エステル共重合体、スチレンブタジエン共重合体、エポキシ樹脂、ブチラル樹脂、キシレン樹脂、クマロンインデン樹脂等が挙げられ、樹脂の詳細な設計はその使用条件に応じて種々の提案がなされている。特にヒートロール定着用の樹脂については耐オフセット性能と定着性能の向上を狙いに数多くの設計例が提唱されており、中でも加熱溶融時の粘弾性挙動を改善する為、或いは温度変化に対する溶融粘度変化を抑える為に分子量分布の拡大、架橋構造の付与、ゴム弾性材料適用等の手段が施された技術が検討されている。最近ではヒートロール定着時の省エネルギー化、いわゆる低温定着性能への要求の高まりから、架橋型或いは分子量分布を拡大したポリエステル樹脂が多く使用されて来ている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ポリエステル系樹脂を結着樹脂として用いることは、ヒートロール定着性能、特に耐オフセット性能の改善に極めて効果的であるが、

トナーとしての使用に際しては、帯電性能等の電気特性及び流動性等の粉体特性の適正化を図るべく樹脂材料面からの更なる改善が必要とされる。特に正帯電トナーでの使用では、一般に負帯電性が高い傾向にある本樹脂系では安定した帯電性能を得る目的の種々の正帯電制御剤が必須成分とも言え、その中でも正帯電付与効果が高いニグロシン系帯電制御剤や四級アンモニウム塩系帯電制御剤が広く用いられてきている。

【0005】 本発明の目的は、結着樹脂として用いるポリエステル樹脂の優れたヒートロール性能を維持しつつ、画像性能を向上させた電子写真用正帯電粉体トナー組成物の提供にある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、四級アンモニウム塩系帯電制御剤を必須として用いる、従来のトナー組成物において、連続印字時の地汚れがより少なく、より環境負荷の少ないトナー組成物を得るという課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達した。

【0007】 即ち、本発明は結着樹脂としてポリエステル樹脂を少なくとも全樹脂に対し50wt%以上含み、四級アンモニウム塩構造を少なくとも有する正帯電制御剤を含有する正帯電トナーにおいて、トナー中に含有する揮発性アミン成分量がトナー全重量に対し50ppm以下であることを特徴とする静電荷正帯電現像用トナー組成物に関するものである。

【0008】 本発明のトナー組成物中に残留する揮発性アミン含有量は50ppm以下が好ましい。揮発性アミン含有量は本発明の技術的效果を最大限とするに、0ppmと出来るに越したことはないが、通常は0を越えて50ppm以下とされる。より好ましくは0を越えて10ppm以下が適当である。50ppmより多い場合は、連続コピー時の地汚れ（白地部へのトナー付着）が起こり易くなる。又、コピーやプリンター使用時に発生する揮発性化学物質は毒性、臭気問題等の観点から、その発生の制御、管理が必要となって来ており、そうした環境側面からも本発明効果は大きいものである。

【0009】 本発明を達成する為の手段としては、トナー溶融混練時の脱気処理による揮発性アミン成分の除去が挙げられる。特にトナー総量成分の混練前に行う予備混練（一般にはマスターバッチ処理と呼ばれている工程）時、即ち溶融樹脂に対して高濃度配合で帯電制御剤を分散処理する工程での強制脱気処理が揮発性アミン成分低減に極めて効果的である。

【0010】 揮発性アミン成分の発生は、種種の原因に起因するが、トナーの帯電性の制御に使用する、例えば、揮発性アミンを含むか、或いは熱分解により揮発性アミンを発生する、四級アンモニウム塩構造を少なくとも有する正帯電制御剤が、その主要な要因となる。従って、もともと揮発性アミン成分が少ないか、それを含ま

ないか、または熱分解等により揮発性アミンを発生しない、四級アンモニウム塩構造を少なくとも有する正帯電制御剤を用いる様にするのが、上記強制脱気処理を必要としないか、強制脱気処理するにしてもその時間をより短く出来る上でも、好ましい。

【0011】又、トナー製造時における揮発性アミン成分の発生量は、使用する四級アンモニウム塩構造によっても大きく異なることが本発明で確認されている。炭素数6以下の、低級アルキル基を有する構造を持つ四級アンモニウム塩は、もともと揮発性アミンを含むか、熱分解により揮発性アミンを発生する場合が多いので、強制脱気処理することが好ましい。もともと揮発性アミンを含まず、熱分解により揮発性アミンを発生しにくく強制脱気処理自体が不必要であるという点で、本発明の目的からは、四級アンモニウム塩構造を少なくとも有する正帯電制御剤としては、炭素数が12以上の様な、例えば長鎖アルキル基を有する構造を持つ四級アンモニウム塩がより好ましい帯電制御剤と言える。

【0012】本発明のトナー組成物に用いる材料は公知慣用のものである。

【0013】本発明で用いる結着樹脂は、ポリエステル樹脂を少なくとも全樹脂に対し50wt%以上含むものである。本発明においてwt%とは、重量%を意味する。つまり結着樹脂はポリエステル樹脂のみ（全樹脂に対してポリエステル樹脂100wt%）であってもよいし、ポリエステル樹脂とそれ以外の樹脂であっても良いが、高性能とするには、ポリエステル樹脂を少なくとも全樹脂に対し70wt%以上含む様にするのが好ましく、中でも結着樹脂はポリエステル樹脂のみとするのが特に好ましい。

【0014】本発明で使用出来るポリエステル樹脂は、ジカルボン酸とジオール脱水縮合して得られ、必要に応じて三官能以上の多価カルボン酸や多価アルコールを併用しても良い。

【0015】ジカルボン酸としては、例えば無水フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、アジピン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸等のジカルボン酸又はその誘導体が挙げられる。

【0016】また、ジオールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ビスフェノールA、ポリオキシエチレンー(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン及びその誘導体、ポリオキシプロピレンー(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)

プロパン、ポリオキシプロピレンー(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、オリオキシプロピレンー(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(2,4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(3,3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(3,3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン及びその誘導体、等が挙げられる。

【0017】更に、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイドプロピレンオキサイドランダム共重合体ジオール、エチレンオキサイドプロピレンオキサイドブロック共重合体ジオール、エチレンオキサイドテトラヒドロフラン共重合体ジオール、ポリカプロラクトンジオール等のジオールを用いることも出来る。

【0018】また、必要に応じて、例えばトリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸等の三官能以上の芳香族カルボン酸またはその誘導体を或いはソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントラオール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、2-メチルー1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリメチロールベンゼン、等の三官能以上の多価アルコールを併用することも出来る。

【0019】本発明におけるポリエステル樹脂は、触媒の存在下、上記の原料成分を用いて脱水縮合反応或いはエステル交換反応を行うことにより得ることが出来る。

【0020】本発明におけるポリエステル樹脂としては、印刷の耐久性に優れる点で、架橋ポリエステル樹脂を用いるのが好ましく、さらに加えて、定着温度幅と耐オフセット温度にも優れる点で、ビスフェノールアルキレンオキシド付加物に基づく構造単位を含む架橋ポリエステル樹脂であるのが特に好ましい。

【0021】ポリエステル樹脂に全樹脂の50wt%未満の割合で併用することの出来る、その他の樹脂としては、例えばスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、ブタジエン系樹脂、石油系樹脂が挙げられる。

【0022】本発明における四級アンモニウム塩構造の帯電制御剤は単独で使用するか、或いは必要に応じてニグロシン系染料やトリフェニルメタン系染料等その他公知慣用の正帯電制御剤と併用しても良い。場合によっては、一般に負帯電制御剤として知られている成分を意図的に併用することもある。

【0023】四級アンモニウム塩構造の帯電制御剤は、

10

20

30

40

50

それ単独で用いるよりは、他の正帯電制御剤を併用するほうが、好ましい。この四級アンモニウム塩構造の帯電制御剤に併用するには、中でもニグロシン系正帯電制御剤が、帯電量絶対値を高めるのに有効であり好ましい。本発明においては、トナー中に含有する揮発性アミン成分量がトナー全重量に対し 50 ppm 以下であるので、このニグロシン系正帯電制御剤にしても、揮発性アミン成分量がより少ないか同成分を含まないものを用いるのが好ましい。例えばニグロシン系正帯電制御剤を併用するにしても、それが熱分解により揮発性アミンを発生しえる場合には、揮発性アミン成分がトナーに極力含まれないものとなる様に、強制脱気処理を行ったものを用いるのが適当である。ニグロシン系正帯電制御剤を用いるにしても、より具体的には、最終的に得られるアニリンの含有量が結着樹脂に対して 500 ppm 以下、かつ、トナー中に含有する揮発性アミン成分量がトナー全重量に対して 50 ppm 以下となる様に用いるのが、特に好ましい。

【0024】本発明のトナー組成物のその他構成成分としては、着色剤、離型剤、流動性向上剤及び必要に応じて添加される公知慣用のその他助剤成分である。

【0025】着色剤としては、例えば黒色顔料として、カーボンブラック、ファーネスブラック、アニリンブラック等が挙げられるが、色目調整等の目的で有機顔料等も用いる場合もある。

【0026】更にヒートロールに対するトナーの付着防止を補う為の離型性助剤としては、低分子量ポリプロピレン、ポリエチレン等の合成ワックス、カルナバ、モンタン蠟等の天然ワックス及び金属石鹸等が挙げられる。

【0027】更に流動性向上剤としては、二酸化珪素、酸化チタン、アルミナ等の無機微粉末及びそれらをシリコーンオイル等の疎水化処理剤やアミノ基等を含む正帯電性付与剤で表面処理したもの、樹脂微粉末等が用いられる。

【0028】その他の構成成分としては、滑剤として用いられる金属石鹸類、研磨剤として酸化セリウム、炭化珪素等が用いられる場合もある。

【0029】本発明のトナーを得るには、樹脂、帯電制御剤、着色剤、離型剤を溶融混練した後所望の粒子径に微粉砕及び分級処理を施し、必要に応じて流動性向上剤をトナー表面に添加付着させるといった一般的な製造工程を経る。

【0030】四級アンモニウム系帯電制御剤は、一般には分解温度は 200℃ 以上であるが実際にはトナー製造工程即ち溶融混練において、加熱及び剪断力により一部分解して低沸点の揮発性アミン化合物を発生することがある。このような成分がトナー中に多く残留した場合、トナー粒子の帯電の不均一性を引き起こし、地汚れやトナー飛散といった好ましくない現象を誘発する。

【0031】本発明の目的は、トナー中に残留する揮発

性アミン化合物を軽減することにより、地汚れが少ないトナーを提供することである。

【0032】本発明の静電荷正帯電現像用トナーは、キャリアと併用して静電荷正帯電現像剤として使用することが出来る。このキャリアとしては、公知慣用のもの、例えば鉄粉、マグネタイト粉の様な金属粉、或いはこれら金属粉をアクリル樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂などの樹脂で被覆した様な樹脂被覆金属粉が使用できる。また本発明のトナーは、そのまま非磁性一成分現像用正帯電現像剤としても用いることが可能である。

【0033】

【発明の実施の形態】本発明は、次の実施態様を含む。結着剤としてポリエステル樹脂を少なくとも全樹脂に対し 50 wt % 以上含み、四級アンモニウム塩構造を有する正帯電制御剤を少なくとも含有する正帯電トナーにおいて、残存する揮発性アミン成分量がトナー全重量に対し 50 ppm 以下であることを特徴とする静電荷正帯電現像用トナー組成物。

【0034】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を用いて、本発明を更に詳細に説明する。まず、本実施例で使用する樹脂の合成例を下記に説明する。

(樹脂合成例) テレフタル酸 50 モル部、イソフタル酸 50 モル部、トリメチロールプロパン 15 モル部、ポリオキシプロピレン (2, 3) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 50 モル部、エチレングリコール 55 モル部、さらに全酸成分に対して 0.1 重量部のジブチル錫オキサイドを蒸留塔を有する反応容器に入れ、窒素気流化にて徐々に昇温し、常圧下 250℃ で 6 時間反応させた。その後反応系内を 1.0 mmHg まで減圧し、240℃ にてエチレングリコールを留出せしめながら 3 時間反応させ、酸価 2.5、軟化点 (環球法) 135℃、Tg 62℃ の樹脂を得た。

【0035】実施例 1

上記で得られた樹脂 70 重量部とオリエント化学社製四級アンモニウム系帯電制御剤「ボントロン P-51」

(炭素数 4 のアルキル基とベンジル基を有する構造を持つ四級アンモニウム系化合物からなる正帯電制御剤) 10 重量部及び同社製ニグロシン染料「ボントロン N-04」20 重量部を 3 L 容量の加熱ニーダー開放系で強制脱気処理しながら約 200℃ の樹脂温度条件下で 1 時間混合処理した後冷却し約 120℃ 条件下で 30 分間混合処理後、取り出し冷却後ロータプレックスで約 2 mm 以下の粒子径まで粗砕し粗砕物を得た。

【0036】上記樹脂 81 重量部、上記粗砕物 10 重量部、キャボット社製「エルフテックス 8」(カーボンブラック) 6 重量部、三洋化成社製「ビスコール 550 P」(ポリプロピレンワックス) 3 重量部を上記加熱ニーダーで約 110℃ の樹脂温度条件下で 30 分溶融混練後、取り出し冷却後ロータプレックスで約 2 mm 以下ま

で粗砕処理し、アルピネ社スパイラルジェットミル粉砕機で微粉砕処理、ホンカワミクロン社製エルボージェットミルにて大小粒子を分級除去し、平均粒子径 $9.8\mu\text{m}$ のトナーを得た。このトナー99重量部に対して、日本アエロジル社製正帯電用シリカRA-200Hを1重量部、ヘンシェルミキサーを用いてトナー表面に付着添加させ、トナーAを得た。

【0037】実施例2

実施例1と同一の樹脂を用いて、樹脂60重量部と「ボントロンN-04」40重量部を実施例1と同様の条件で予備混練し粗砕物を得た。樹脂85重量部、上記粗砕物5重量部、保土ヶ谷化学社製四級アンモニウム系帯電制御剤「TP-415」（長鎖アルキル基を有する構造を持つ四級アンモニウム系化合物からなる正帯電制御剤）1重量部、「エルフテックス8」6重量部、「ビスコール550P」3重量部の配合で、実施例1と同様にしてトナーBを得た。

【0038】比較例1

樹脂と帯電制御剤の予備混練において 200°C 、1時間の強制脱気処理を行わない以外は実施例1と同様にして同一粒子径のトナーCを得た。

【0039】即ち、樹脂70重量部と「ボントロンP-

結果：トナーA中残留揮発性アミン成分量総計	9.5ppm
トナーB中残留揮発性アミン成分量総計	4.9ppm
トナーC中残留揮発性アミン成分量総計	80.6ppm
トナーD中残留揮発性アミン成分量総計	98.2ppm

【0044】（現像剤の調整）上記トナー各々10重量部とフェライトキャリア90重量部をポリ瓶中に図り取り、ポリ瓶をボールミル架台上で回転させてトナーとキャリアを摩擦混合させ所望の帯電量（ブローオフ測定機で測定する帯電量が $10\sim 20\mu\text{c/g}$ ）を得た。

【0045】（画像性能評価）シャープ社製複写機Z-

現像剤 (トナー名)	初期		1000枚		総合 評価
	画像濃度	地汚れ	画像濃度	地汚れ	
A	1.4	0.07	1.4	0.10	○
B	1.5	0.05	1.5	0.05	◎
C	1.3	0.12	1.2	0.17	×
D	1.3	0.14	1.0	0.20	×

【0048】

【発明の効果】本発明によれば、トナー中に含有する揮

51」10重量部及び「ボントロンN-04」20重量部を3L容量の加熱ニーダー開放系で約 120°C 条件下で30分間混合処理後、取り出し冷却後ロートプレックスで約2mm以下の粒子径まで粗砕し粗砕物を得、以下は実施例1と同様にして同一粒子径のトナーCを得る様にした。

【0040】比較例2

樹脂と帯電制御剤の予備混練を行わない以外は、実施例1と同様にして同一粒子径のトナーDを得た。

【0041】即ち、実施例1における粗砕物10重量部の代わりに、樹脂7重量部と、「ボントロンP-51」1重量部及び「ボントロンN-04」2重量部を用いる様にした以外は、実施例1と同様にして同一粒子径のトナーDを得る様にした。

【0042】（残留揮発性アミン成分の定量）Head Space Analysis法（ 150°C 、60分）により、トナーA、B、C、Dの残留揮発成分を測定した。尚、揮発性アミン成分量は、アニリンやトリブチルアミン等を含めた揮発性アミンの総量を、残留揮発性アミン成分量総計とした。

【0043】

52を用いて上記現像剤で画像試験を行った。なお、画像濃度、地汚れはマクベス濃度計を用いて測定した。

【0046】結果を表-1に示す。

【0047】

【表1】表-1

発性アミン成分量がトナー全重量に対し50ppm以下であるので、コピー（プリント）時の地汚れ発生が少ない

耐久性能に優れた静電荷正帯電現像用現像剤を提供する

ことが出来る。

フロントページの続き

(72)発明者 大場 克則
栃木県小山市乙女3-12-21 エミネンス
小山 1

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 CA08 CA17 CA21
CA28 DA03 EA10